



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329002 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101136025

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : C03B27/03 (2006.01)

C03C3/078 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/29 日本

2011-215606

2012/06/21 日本

2012-139804

(71)申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)  
日本

(72)發明人：松田裕 MATSUDA, YU (JP)；都築達也 TSUZUKI, TATSUYA (JP)；三田村直樹  
MITAMURA, NAOKI (JP)；村本正 MURAMOTO, TADASHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 50 頁

(54)名稱

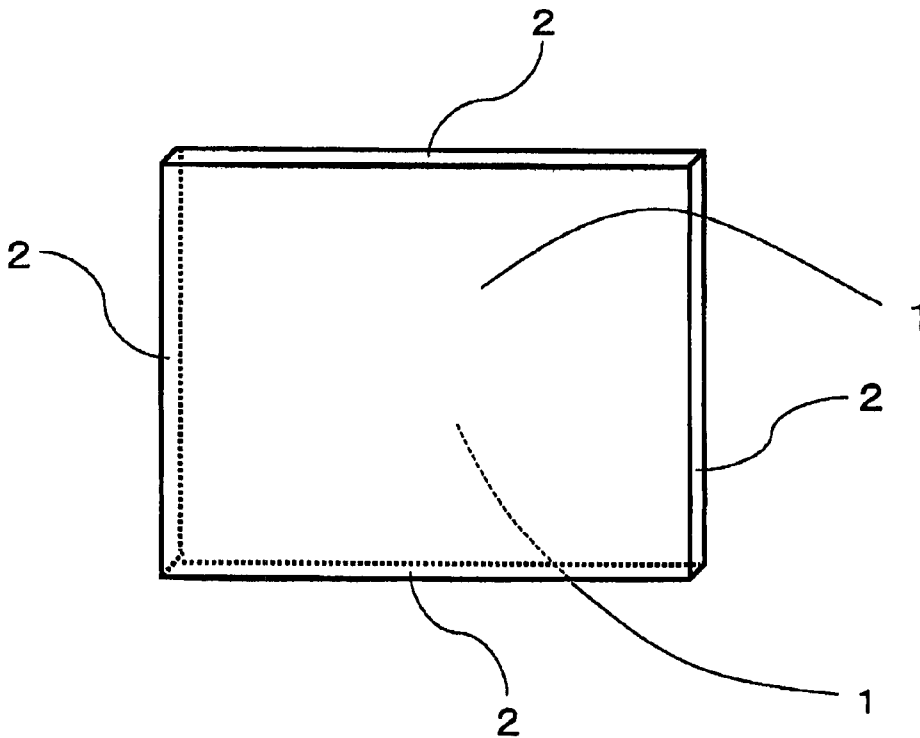
顯示裝置用覆蓋玻璃及其製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種儘管使用鈉鈣玻璃，但切割性優異、且表面強度可靠性亦優異之顯示裝置用覆蓋玻璃。本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之特徵在於包含化學強化玻璃，且壓縮應力層之深度為 6~15  $\mu\text{m}$ ，按照 JIS R1625(1996)對利用同心圓彎曲試驗測定之破壞應力進行處理時的形狀參數為 7 以上且累積破壞概率為 1%之強度為 450 MPa 以上，離子交換前之玻璃板為鈉鈣玻璃。

1：玻璃主表面部

2：玻璃端面部





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329002 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101136025

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : C03B27/03 (2006.01)

C03C3/078 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/29 日本

2011-215606

2012/06/21 日本

2012-139804

(71)申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)  
日本

(72)發明人：松田裕 MATSUDA, YU (JP)；都築達也 TSUZUKI, TATSUYA (JP)；三田村直樹  
MITAMURA, NAOKI (JP)；村本正 MURAMOTO, TADASHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 50 頁

(54)名稱

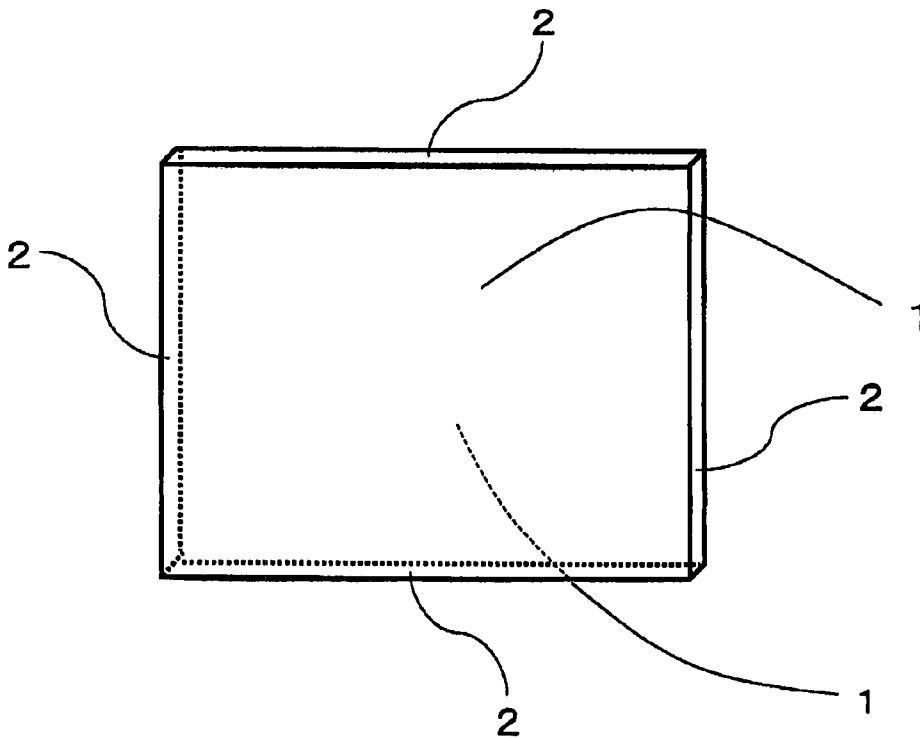
顯示裝置用覆蓋玻璃及其製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種儘管使用鈉鈣玻璃，但切割性優異、且表面強度可靠性亦優異之顯示裝置用覆蓋玻璃。本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之特徵在於包含化學強化玻璃，且壓縮應力層之深度為 6~15  $\mu\text{m}$ ，按照 JIS R1625(1996)對利用同心圓彎曲試驗測定之破壞應力進行處理時的形狀參數為 7 以上且累積破壞概率為 1%之強度為 450 MPa 以上，離子交換前之玻璃板為鈉鈣玻璃。

1：玻璃主表面部

2：玻璃端面部



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101136025  
※申請日：101.9.28  
C03B 27/83 (2006.01)  
※IPC 分類：C03C 3/078 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

顯示裝置用覆蓋玻璃及其製造方法

## 二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種儘管使用鈉鈣玻璃，但切割性優異、且表面強度可靠性亦優異之顯示裝置用覆蓋玻璃。本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之特徵在於包含化學強化玻璃，且壓縮應力層之深度為6~15 μm，按照JIS R1625 (1996)對利用同心圓彎曲試驗測定之破壞應力進行處理時的形狀參數為7以上且累積破壞概率為1%之強度為450 MPa以上，離子交換前之玻璃板為鈉鈣玻璃。

## 三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 玻璃主表面部

2 玻璃端面部

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種顯示裝置用覆蓋玻璃，具體而言，本發明係關於一種化學強化玻璃，其適於以行動電話、智慧型手機或平板電腦等為代表之電子機器之顯示裝置部(亦包括兼作輸入部之情形)中所搭載的覆蓋玻璃或同時具有基板與覆蓋功能之一體式覆蓋玻璃。

### 【先前技術】

關於以行動電話或智慧型手機為代表之可攜式電子機器，作為該等之顯示器之保護材料，廣泛使用有樹脂製蓋。然而，因與樹脂製蓋相比，玻璃具有優異之透過率、耐候性或耐劃傷性等特徵，或者為了提高顯示器之設計性，近年來，作為顯示器之保護材料之玻璃之需求日漸提高。然而，由於覆蓋玻璃露出於表面，因此有因與高硬度構件之接觸衝擊、或因掉落所致之衝擊等而破裂的擔憂，從而使對於玻璃之機械強度之確保的要求日益提高。

作為強化玻璃板材之方法，已知有兩種方法。第1方法為，藉由風冷等使加熱至軟化點附近之玻璃板之表面急速冷卻的風冷強化法(物理強化法)。然而，當對較薄之玻璃板應用風冷強化法時，由於難以使表面與內部產生溫度差，故而難以於玻璃板之表面部形成壓縮應力層，從而無法獲得目標之高強度之特性，又，當欲切割經風冷強化之玻璃板而於主表面部導入裂縫時，玻璃板會破裂為碎片，因此存在切割等加工較為困難之致命問題。

作為如覆蓋玻璃之較薄之、或具有複雜形狀之玻璃板之第2強化方法，有化學強化法。所謂化學強化法，係指藉由離子交換於玻璃表面層形成壓縮應力層的方法。例如，如下低溫型化學強化法廣為人知：於低於溫度徐冷點之溫度區中使鹼石灰等之玻璃浸漬於熔鹽(例如硝酸鉀)中，將存在於玻璃表面層中之離子半徑較小之鹼金屬離子(例如鈉離子)離子交換為離子半徑更大之鹼金屬離子(例如鉀離子)。

作為以利用化學強化法提高玻璃強度為特徵者，存在表面壓縮應力及壓縮應力層深度。所謂表面壓縮應力(Compressive stress)，係指形成於玻璃最表面層中之壓縮應力，係藉由利用離子交換使具有更大體積之離子侵入至玻璃表面層中而產生。藉由該壓縮應力抵抗造成玻璃之破壞之拉伸應力，經化學強化之玻璃與非化學強化玻璃相比，具有較高之強度。如此，表面壓縮應力便作為玻璃強度提高之直接指標使用。

又，所謂壓縮應力層深度(Depth of layer)，係指以玻璃最表面為基準之形成有壓縮應力之區域之深度，該層越深，便越能抑制存在於玻璃表面之更大之細微裂紋(龜裂)，從而可防止對於損傷之玻璃之強度降低。

為了有效推進玻璃表面層之離子交換，即，為了使壓縮應力層深度更深，則使玻璃接觸熔鹽之溫度越高越好，或者使玻璃接觸熔鹽之時間越長越好。然而，上述情況同時亦會使玻璃自身所具有之黏性所引起之壓縮應力之緩和速

度增大。因此，藉由離子交換產生之壓縮應力存在如下傾向：使玻璃接觸熔鹽時之接觸溫度越低、接觸時間越短，壓縮應力便越大。如此，通常無法兼顧表面壓縮應力與壓縮應力層深度，適於化學強化之生產條件之探索較為困難。

先前，作為化學強化玻璃或其製造方法，例如，於專利文獻1中揭示有如下化學強化玻璃：作為前段處理，藉由使玻璃中含量最多之主鹼金屬離子A接觸僅含有鹼金屬離子A之鹽等而使表面層之鹼金屬離子A之含量增加，繼而，作為後段處理，將鹼金屬離子A交換為離子半徑大於其之鹼金屬離子B，藉此提高玻璃強度。又，於專利文獻2中揭示有如下化學強化之方法：作為前段處理，使鹼石灰系玻璃板於其應變點以下之溫度，與包含所需比率P(鹼金屬離子A相對於鹼金屬離子A及鹼金屬離子B之合計之比率)之鹼金屬離子A及離子半徑大於其之鹼金屬離子B的鹽接觸固定時間，繼而，作為後段處理，於滿足較上述溫度而言更低溫或比上述處理時間短之時間中之至少一者的條件下，使玻璃板接觸具有小於上述比率之比率Q之鹽。進而，於專利文獻3中揭示有一種具有前段處理及後段處理之鋁矽玻璃之強化方法。

鈉鈣玻璃並不限於覆蓋玻璃，其作為實施化學強化之玻璃材料之組成而得以廣泛使用。該玻璃作為板玻璃而極為普通，且因量產性優異而較為廉價，已廣泛用於各種用途。於最近之作為顯示器用保護材料之覆蓋玻璃中，存在

如下傾向：相較於鈉鈣玻璃而言，採用具有更高離子交換效率之鋁矽酸鹽組成。例如於專利文獻4及專利文獻5中揭示有此種以實施化學強化為目的之鋁矽酸鹽組成。

此外，如上所述，作為可攜式電子機器、具體而言即行動電話、智慧型手機或平板電腦等之顯示裝置部保護材料，玻璃之需求逐漸升高，而於該等顯示裝置部中，搭載有觸控面板功能者正爆發性地增長。此種顯示裝置部通常包括作為資訊顯示裝置之液晶面板、作為輸入裝置之觸控面板、及保護該等之覆蓋玻璃。作為此時之覆蓋玻璃之製造方法，首先自較大之玻璃板切割、加工成作為覆蓋玻璃之特定之形狀，其後進行對所切出之1塊1塊之玻璃板實施化學強化之步驟。於該先前之方法中，觸控面板基板及覆蓋玻璃必需2個以上之玻璃構件。

又，作為最近之觸控面板之生產技術，正在開發一種一體式覆蓋玻璃，其在覆蓋玻璃本身形成觸控感測器，從而於1塊玻璃材料上具有作為覆蓋玻璃之功能及作為觸控面板之功能。於該一體式覆蓋玻璃之生產中，在經化學強化之大塊玻璃上形成觸控感測器，其後進行切割為特定之形狀而製成覆蓋玻璃的步驟。即，與先前之生產方式大為不同之處在於，係於化學強化後進行切割加工，此處，要求經化學強化後之玻璃之切割加工性。

雖然化學強化玻璃可切割，但即便說能夠進行切割，亦係極難之技術。化學強化玻璃之切割性會導致生產時之良率降低，並且於成為製品後亦會產生切割不良所引起之破

壞之問題等。因此，例如於專利文獻6及專利文獻7中揭示有一種適於切割之鹼石灰系化學強化玻璃。

另一方面，關於對於與高硬度構件之接觸衝擊、或掉落所引起之衝擊等的玻璃之機械強度，玻璃為脆性材料，而脆性材料之破壞係由存在於材料表面之細微裂紋(龜裂)之蔓延所引起。該細微裂紋之存在密度或尺寸之大小係於材料表面隨機分佈。其結果，脆性材料之強度亦隨機廣泛分佈。即，玻璃材料之強度並非係作為材料固有之物性值而表現，本質上較為散亂。因此，於覆蓋玻璃中，為了提高作為製品之可靠性，需要考慮有統計性分佈之控制之強度之提高。作為用於此之指標，例如有如累積破壞概率為1%之強度值(以下，稱為累積破壞概率為1%之強度)。

為了提高加入強度可靠性之機械強度，通常考慮藉由提高表面壓縮應力、加深壓縮應力層深度，來增加對於引起玻璃之破壞之衝擊或損傷的抵抗力。然而，該情形又意味著甚至連用以切割玻璃之裂縫亦無法導入，切割本身變得困難。又，由於較大之表面壓縮應力及較深之壓縮應力層深度，於玻璃內部會產生較大之中央拉伸應力，從而導致即便能夠導入用以切割之裂縫，亦會產生因該中央拉伸應力而用以切割之裂縫自發地蔓延、最終玻璃變為碎片的危險性。如此，存在若提高化學強化玻璃之強度可靠性，則切割性惡化的傾向。

如上所述，雖然化學強化玻璃之切割性之良否與強度可靠性之提高存在相反之傾向，難以同時達成兩者，但業界

一直尋求為具有加入強度可靠性之優異之機械強度(=累積破壞概率為1%之強度)之化學強化玻璃，且化學強化後之切割加工性優異的覆蓋玻璃。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特公平8-18850號公報

專利文獻2：日本專利特公昭54-17765號公報

專利文獻3：日本專利特表2011-529438號公報

專利文獻4：日本專利特開2010-275126號公報

專利文獻5：日本專利特開2011-213576號公報

專利文獻6：日本專利特開2004-359504號公報

專利文獻7：日本專利特開2004-83378號公報

### 【發明內容】

發明所欲解決之問題

如上所述，為了提高覆蓋玻璃之生產性，一直尋求化學強化玻璃之優良切割性，另一方面，既然為覆蓋玻璃，則不言而喻，亦將同時不斷尋求對於與高硬度構件之接觸衝擊、或掉落所引起之衝擊等的玻璃之機械強度之提高。作為此處之機械強度，由於覆蓋玻璃在搭載於電子機器之顯示裝置部中之後，端面(邊緣)部分大多會得到保護，因此玻璃面內之強度、即表面強度最為重要。再者，已知邊緣(端面)強度最終僅取決於邊緣之處理形狀，不適合作為玻璃材料之強度指標。然而，若僅藉由先前研究出之發明，則難以提供具有優異之累積破壞概率為1%之強度、且實

施化學強化後之事後切割加工性優異、而且廉價且量產性優異的覆蓋玻璃。

鈉鈣玻璃以往作為窗玻璃或玻璃瓶等之組成而加以使用，雖然廉價且適於大量生產，但並不適於利用玻璃表面層之離子交換現象之化學強化法。因此，於專利文獻4及專利文獻5中揭示有一種適於化學強化之玻璃之化學組成(鋁矽玻璃)。於鋁矽玻璃中，實質上含有10%(質量%)以上之提高離子交換效率之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，又，對 $\text{Na}_2\text{O}$ 與 $\text{K}_2\text{O}$ 之鹼金屬氧化物之成分比或 $\text{MgO}$ 與 $\text{CaO}$ 之鹼土類金屬氧化物之成分比進行調整等，與鈉鈣玻璃相比，具有設計為具有較高之離子交換效率而最適於化學強化法之特徵。如此，與鈉鈣玻璃相比，由於鋁矽玻璃之離子交換效率優異，故而可形成20  $\mu\text{m}$ 以上、進而30  $\mu\text{m}$ 以上的較深之壓縮應力層。然而，較深之壓縮應力層雖然於耐損傷性方面優異，卻正意味著甚至連用以對玻璃進行切割加工之裂縫亦無法導入。又，即便能夠於玻璃上導入裂縫，亦無法沿該裂縫切割玻璃，若導入更深之裂縫，則存在破裂為碎片之情形。即，鋁矽玻璃於化學強化後之切割加工性方面存在較大之困難。

如上所述，鋁矽玻璃之化學強化後之表面壓縮應力及壓縮應力層之深度過大，該情況雖然使得對於所要求之強度之可靠性較高，但同時亦使得切割加工極為困難，難以說適於一體式覆蓋玻璃之生產。又，即便能夠進行切割加工，鋁矽玻璃亦含有較鈉鈣玻璃多的使熔融溫度升高之

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{MgO}$ 。因此，與鈉鈣玻璃相比，鋁矽玻璃必需較高之熔融溫度，且由於量產時之熔融玻璃為高黏性，因此生產效率不佳，價格亦較高。

因此，作為玻璃材料，渴望作為板玻璃而極普通、與鋁矽玻璃相比因量產性優異而較為廉價、且已於各種用途中得以廣泛使用的鈉鈣玻璃。然而，於鈉鈣玻璃中，若僅使用先前技術，則難以提供滿足存在相反傾向之強度與切割性之併存之要求的覆蓋玻璃。

以下，自化學強化鈉鈣玻璃之切割性與強度之觀點而言，分別加以敘述。

關於切割性，於專利文獻6及專利文獻7中揭示有一種適於切割之化學強化玻璃。然而，於專利文獻6中，作為化學強化玻璃之性質，僅著眼於表面硬度，對於作為化學強化玻璃之重要性質之表面壓縮應力及壓縮應力層之深度並無認識。另一方面，於專利文獻7中，雖然對於表面壓縮應力及壓縮應力層之深度進行了敘述，但表面壓縮應力之值與通用之化學強化玻璃品之表面壓縮應力之值為同等水準，難以藉由專利文獻7之揭示來大幅提高鈉鈣玻璃之表面壓縮應力。如此，鈉鈣玻璃雖然於切割性方面較鋁矽玻璃而言相對優異，但強度提高方面仍存在困難。

另一方面，關於強度提高，作為先前技術，揭示有專利文獻1~3。專利文獻1中之用以提高化學強化玻璃之強度之本質特徵為：作為前段處理，使玻璃板接觸僅包含與玻璃中含量最多之 $\text{Na}$ 離子相同之 $\text{Na}$ 離子之鹽。於該方法中，

藉由前段處理，玻璃表面層之用以交換之Na離子之量增大，故而藉由於後段處理中使Na離子與K離子交換而產生之壓縮應力增大。本發明者等人基於專利文獻1之揭示而對化學強化玻璃之強度提高及切割性進行了研究，結果發現，存在幾個應克服之問題。即，於減少後段之使Na離子與K離子交換之處理中所產生之應力緩和方面依然存在改善之餘地，進而，未對經強度提高之化學強化玻璃之強度之統計性分佈進行研究而導致作為製品之強度可靠性並不明確，更進而，尚未對切割性進行研究。此外，雖然藉由前段處理而使玻璃表面層之用以交換之Na離子之量增大，但因前段處理中之過剩之Na離子之接觸等，玻璃表面產生白濁之可能性升高，於強度之可靠性之提高方面存在較大之問題。

於專利文獻2中揭示有一種能提高強度之化學強化之方法。然而，滿足專利文獻2中所記載之化學強化之方法之條件係極龐大之組合。又，未對強度之統計性分佈進行研究，作為製品之強度可靠性並不明確。再者，於專利文獻2中所記載之實施例1之條件下製作之鹼石灰系化學強化玻璃存在切割困難之問題。又，於實施例1之條件下，前段處理及後段處理之合計時間極長，難以說適於現實之量產。

又，專利文獻3揭示了一種化學強化方法，其針對因自玻璃表面流出至熔鹽中之例如作為雜質之流出離子而導致鹽浴被逐漸稀釋之課題，恢復流出離子所致之鹽浴之污染

之影響。該方法連續供給與於無鹽浴之污染時進行化學強化之情形相同之強度，與於無鹽浴之污染時進行化學強化之玻璃相比，難以發現與進一步提高強度之方法之關係。

再者，於鈉鈣玻璃中，已知：即便為不具有如專利文獻1~3中所揭示之前段處理及後段處理的僅1階段便完結之化學強化方法，藉由將鹽浴中之半徑更大之鹼離子(即K離子)超高純度化，並利用劃線處理等將表面壓縮應力層設為可切割之10~13  $\mu\text{m}$ ，亦可進行切割，且可獲得表面壓縮應力為600 MPa左右之表面壓縮應力相對較高之玻璃板。然而，對上述玻璃板之表面強度之統計性分佈進行調查，依據JIS R1625(1996年)而求出累積破壞概率為1%之強度，結果新發現，難以獲得較高之值。即，發現，雖然表面壓縮應力值較大，但上述玻璃之強度之可靠性不佳。

以上，雖然言及各先前技術之問題，但於使用較鋁矽玻璃而言離子交換效率較差、並非適於化學強化之組成的鈉鈣玻璃之情形時，處於如下狀況：難以說正在對考慮到有關強度可靠性之累積破壞概率為1%之強度之提高及優異之切割性的覆蓋玻璃進行技術性研究。

本發明者等人為了解決上述先前例之問題，對切割加工性優異且表面壓縮應力值較高之化學強化玻璃進行了銳意研究，結果發明了如下玻璃板：其係利用能進行切割且表面壓縮應力值較高之鈉鈣玻璃製成之化學強化玻璃，係表面強度中之累積破壞概率為1%之強度較高、強度可靠性優異的玻璃板。

即，本發明之課題在於提供一種作為鈉鈣玻璃、且適於顯示裝置用覆蓋玻璃、切割性優異且表面強度中之累積破壞概率為1%的強度較高、即強度可靠性優異之顯示裝置用覆蓋玻璃及其製造方法。

#### 解決問題之技術手段

本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之特徵在於包含藉由於玻璃板之表面層將Na離子置換為K離子之離子交換而製造之化學強化玻璃，且

具有形成壓縮應力層之玻璃主表面部及無壓縮應力層之玻璃端面部，

上述壓縮應力層之深度為6~15  $\mu\text{m}$ ，

按照JIS R1625(1996)對利用同心圓彎曲試驗測定之破壞應力進行處理時的形狀參數為7以上且累積破壞概率為1%之強度為450 MPa以上，

離子交換前之玻璃板為鈉鈣玻璃，實質上以質量%計包含SiO<sub>2</sub>：65~75%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O：5~20%、CaO：2~15%、MgO：0~10%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：0~5%。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃中，包含將玻璃表面層中之Na離子離子交換為存在於玻璃外部之K離子之化學強化玻璃，K離子被導入至玻璃表面層之結構中之結果為，於表面層產生體積膨脹之傾向，而另一方面，由於玻璃無法以溫度之方式緩和體積膨脹之傾向，因此實質上體積膨脹之傾向以壓縮應力之形式留下。本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃係對本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃用之玻璃板進行

切割加工而獲得，因此覆蓋玻璃端面部(邊緣部)包括形成壓縮應力之區域及未形成壓縮應力之區域。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃中，在離子交換後，玻璃主表面部及端面之形成壓縮應力之區域中之壓縮應力層之深度為6~15  $\mu\text{m}$ 。若壓縮應力層之深度未達6  $\mu\text{m}$ ，則會因使用中所產生之微小之細微裂紋而導致玻璃之強度降低，無法承受市場上之使用。另一方面，若壓縮應力層之深度超過15  $\mu\text{m}$ ，則利用劃線之玻璃之切割加工變得困難。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃中，最重要的是一方面限制壓縮應力層之深度，另一方面提高作為覆蓋玻璃之機械強度之可靠性。作為覆蓋玻璃之機械強度之可靠性之指標，評價按照JIS R1625(1996)對藉由同心圓彎曲試驗測定之表面強度進行統計處理時的形狀參數及累積破壞概率為1%之強度。形狀參數(維伯係數)係作為脆性材料之強度分佈之不均之指標。作為顯示裝置用覆蓋玻璃所需之強度，例如，於某製品說明書中定為400 MPa以上，如此，便能讓人瞭解含有一定程度之安全性之設計強度。於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃中，若累積破壞概率為1%之強度為450 MPa，則意味著即便施加在覆蓋玻璃中產生450 MPa之內力之外部作用，破壞概率亦不會超過1%。若形狀參數未達7或者累積破壞概率為1%之強度未達450 MPa，則作為覆蓋玻璃之強度之可靠性不足，無法承受市場上之使用。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃中，使用具有特定之組成之鈉鈣玻璃作為離子交換前之玻璃。因此，如上所述，與自鈉鈣玻璃大幅變更原料、更適於化學強化之鋁矽玻璃相比，具有無原料變更或生產效率之惡化等所引起之生產成本之增加的優點。例如，雖然如鋁矽玻璃般於組成中增加氧化鋁對離子交換效率之提高有效，但這樣不僅會使原料之成本增加，尤其會導致玻璃之熔融溫度顯著增加，因此使生產成本顯著增加。又，例如，雖然將鹼土類成分自CaO置換為MgO亦對離子交換效率之提高有效，但會導致玻璃之熔融溫度之增加，從而導致生產成本之增加。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃中，較佳為玻璃主表面部之表面壓縮應力值為450 MPa以上。

若表面壓縮應力未達450 MPa，則玻璃之平均強度降低，產生因與高硬度構件之接觸衝擊、或因掉落所引起之衝擊等而破裂之擔憂。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃中，上述離子交換較佳為包含如下步驟：第1步驟，使玻璃板接觸包含Na離子及K離子、且具有Na離子之莫耳量相對於Na離子之莫耳量及K離子之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃用之玻璃板之特徵在於包含藉由於玻璃板之表面層將Na離子置換為K離子之離子交換而製造之化學強化玻璃，且

壓縮應力層之深度為6~15  $\mu\text{m}$ ，

按照JIS R1625(1996)對利用同心圓彎曲試驗測定之破壞應力進行處理時的形狀參數為7以上且累積破壞概率為1%之強度為450 MPa以上，

離子交換前之玻璃板為鈉鈣玻璃，實質上以質量%計包含 $\text{SiO}_2$ ：65~75%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ：5~20%、 $\text{CaO}$ ：2~15%、 $\text{MgO}$ ：0~10%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0~5%。

本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法之特徵在於具有：

將玻璃板之表面層之Na離子離子交換為K離子之步驟；及切割玻璃板之步驟；且

上述離子交換包括：第1步驟，使玻璃板接觸包含Na離子及K離子、且具有Na離子之莫耳量相對於Na離子之莫耳量及K離子之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及

第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

如玻璃之脆性材料於對表面內作用外力之情形時，於其面內存在自局部性較弱之面起破裂之傾向。於本發明中，藉由設為如上述之第1鹽之構成，即，藉由設為僅以特定之量一併包含Na離子及K離子之構成，而於第1步驟中進行一定程度之離子交換，將玻璃表面層改質為一併包含Na離子及K離子之狀態。可推測，藉由該第1步驟，玻璃之假想溫度降低，玻璃結構成為緻密之(高密度之)狀態。其次可認為，於使用具有小於比率P之比率Q之鹽之第2步驟

中，不僅在玻璃最表面產生Na離子與K離子之離子交換，亦在藉由經過第一步驟後而得以改質之玻璃表面層中三維地產生K離子之再擴散。可推測，藉由該第2步驟，能產生較大之表面壓縮應力，並能抑制玻璃表面之細微裂紋。

藉由第1步驟而使玻璃之假想溫度降低、玻璃結構成為緻密之狀態這一情況亦可藉由以下實驗資料而得以印證。對未實施化學強化之玻璃板、實施有利用僅1階段之處理之化學強化之玻璃板、實施有利用2階段處理之化學強化之玻璃板的密度進行測定，結果各自之平均密度為2.489 g/cm<sup>3</sup>、2.493 g/cm<sup>3</sup>、2.497 g/cm<sup>3</sup>。再者，對實施有化學強化之玻璃板測定去除強化層後之密度。根據該等結果確認，實施有利用2階段處理之化學強化之玻璃板處於更高密度之狀態。

又，於化學強化法之離子交換中，表面壓縮應力及壓縮應力層之深度受化學強化處理之處理溫度及處理時間影響，進而受處理液之選擇及其活性特性影響。又，化學強化玻璃之表面壓縮應力及壓縮應力層之深度亦根據玻璃內之離子交換之狀況等而不同。尤其於藉由如先前進行之僅1階段之處理而進行化學強化之情形時，表面壓縮應力與壓縮應力層之深度處於取捨之關係，難以使兩者併存。因此，藉由將化學強化處理(離子交換)分為2個階段，並適當選擇處理溫度、處理時間、處理液之構成，可有效利用各階段之效果，從而一方面能進行切割一方面可具有較大之表面壓縮應力。

於上述離子交換中，如上所述，於第1步驟中，在殘留有藉由與K離子進行離子交換而有助於壓縮應力之產生之Na離子的狀態下，玻璃表面層之組成得以改質。藉由第1步驟而改質之表面層與第1步驟前相比，由於成為包含更多K離子之組成，因此應變點較高。其結果，能阻礙第2步驟中之處理中所產生之應力之緩和現象，因此儘管使用鈉鈣玻璃，但認為能夠製作具有較大之表面壓縮應力之化學強化玻璃。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法中，較佳為於上述第1步驟後形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度為5~23  $\mu\text{m}$ 。

若第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度過淺，則不會充分進行前段處理中之玻璃表面層之組成之改質，因此無法充分阻礙後段處理中所產生之應力緩和。另一方面，若第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度過深，則於後段處理後最終形成之壓縮應力層之深度亦會變大，影響玻璃之切割性。

如上所述，於本發明中，藉由前段處理，可阻礙後段處理中之應力緩和之進行。然而，既然為玻璃，則無法使應力緩和之進行完全停止，於後段處理中，雖然較輕微但仍舊會產生應力緩和，從而存在於後段處理後最終殘留之壓縮應力層之深度與前段處理後相比產生變化之情形。又，反過來亦可假定如下情形：使後段處理中之離子交換量超過前段處理之離子交換量，第2步驟後所形成之壓縮應力

層之深度與前段處理之壓縮應力層之深度相比雖存在少許差異，但僅略深於前段處理之壓縮應力層之深度。然而，於第2步驟後最終形成之壓縮應力層之深度僅僅自第1步驟(前段處理)後所形成之壓縮應力層之深度產生少許變化。如此，由於第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度對最終之化學強化玻璃之切割性產生較大之影響，因此重要的是對第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度進行控制。

根據以上情況，於第1步驟後形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度較佳為5~23  $\mu\text{m}$ 。

再者，關聯於第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度，根據第1鹽之比率P對第1鹽之溫度及使玻璃板接觸第1鹽之時間進行調整。

此處，若第1鹽之比率P過大，則容易於玻璃板之表面產生白濁，從而阻礙玻璃強度之可靠性提高。另一方面，若第1鹽之比率P過小，則存在於第1步驟中無法充分進行玻璃板之表面層之組成之改質之傾向，玻璃中之Na離子之大部分與K離子進行離子交換。因此，於第2步驟中不進行離子交換，從而無法獲得所需之表面壓縮應力及破壞概率為1%之強度。又，若比率P過小，則存在於第1步驟後壓縮應力層變深之傾向，對玻璃之切割性產生影響。因此，於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法中，較佳為上述比率P為20~40 mol%。

又，若第2鹽之比率Q大於2 mol%，則於第2步驟中，無法將充分量之K離子導入至玻璃表面層中，又，不會充分

產生K離子於表面層中之再擴散，從而無法獲得所需之表面壓縮應力及破壞概率為1%之強度。因此，於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法中，較佳為上述比率Q為0~2 mol%。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法中，較佳為上述第1鹽之溫度為離子交換前之玻璃板之應變點之0.8倍~1.05倍。

所謂應變點，係指於該溫度以下不會產生玻璃之黏性流動之溫度，於化學強化中，原子單位等級上之結構之再配置會實質上影響化學強化結果，從而亦必需考慮應變點以下之微量之黏性流動。關於第1步驟中之處理溫度(第1鹽之溫度)，如上述之使假想溫度降低之效果，即，使玻璃結構高密度化之效果存在該溫度越接近應變點其效果越高之傾向。然而，若第1鹽之溫度過高，則不僅玻璃表面產生白濁之可能性升高，而對玻璃強度之可靠性之提高產生影響，壓縮應力層亦會變深，因此亦會對玻璃切割性產生影響。又，存在於第1步驟中產生之壓縮應力亦緩和之傾向。另一方面，若第1鹽之溫度過低，則無法促進第1步驟中之離子交換，從而無法獲得所需之壓縮應力層深度。又，難以產生玻璃結構之熱再配置，從而難以獲得玻璃表面結構之改質效果。

於本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法中，較佳為上述第2鹽之溫度較上述第1鹽之溫度為低溫。

若第2步驟中之處理溫度(第2鹽之溫度)過高，則存在於

第2步驟中引起第1步驟中所產生之壓縮應力之緩和之傾向，壓縮應力層亦會變深，因此會對玻璃切割性產生影響。另一方面，若第2鹽之溫度過低，則不僅無法促進第2步驟中之離子交換，而無法於第2步驟中產生較高之表面壓縮應力，亦難以產生K離子之再擴散，因此無法獲得所需之壓縮應力層深度及破壞概率為1%之強度。

發明之效果

本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃於切割加工性優異之同時，具有優異之機械強度之可靠性，即，較高之累積破壞概率為1%之強度。

### 【實施方式】

以下，具體說明本發明之實施形態。但本發明並不限定於以下之實施形態，可於不改變本發明之主旨之範圍內進行適當變更而應用。

本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃及顯示裝置用覆蓋玻璃之玻璃板包含將玻璃表面層中之Na離子離子交換為存在於玻璃外部之K離子之化學強化玻璃。

所謂本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃，並不限定於單獨使用其之情形，例如亦包含如稱為「單片玻璃式(One Glass Solution)」或「覆蓋玻璃一體型」之藉由將覆蓋玻璃用作形成觸控感測器之基板而以1塊覆蓋玻璃發揮覆蓋功能及基板功能者。

繼而，根據圖1及圖2進行說明。本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃包括：主表面部1，其形成壓縮應力

層；及端面部(邊緣部)2，其具有形成壓縮應力層之區域及未形成壓縮應力層之區域。根據本發明，可藉由對事前行實施離子交換之顯示裝置用覆蓋玻璃用之玻璃板進行切割加工而獲得覆蓋玻璃。例如，玻璃板係大於覆蓋玻璃之玻璃板，並於後續之切割之前對玻璃主表面部及所有端面部進行化學強化。可考慮藉由進行切割加工而自該經化學強化之玻璃板分割為複數塊覆蓋玻璃。如此，可自一塊較大之玻璃板同時且效率佳地製作複數塊覆蓋玻璃。此時，藉由玻璃板之分割而形成之覆蓋玻璃端面部2成為具有形成壓縮應力層之區域2a及未形成壓縮應力層之區域2b者。

進而，形成壓縮應力層之區域2a與玻璃主表面部1連接，未形成壓縮應力層之區域2b與形成壓縮應力層之區域2a連接。即，端面部2中之未形成壓縮應力層之區域2b係成為藉由形成壓縮應力層之區域2a自主表面部1側夾持之狀態。藉由設為此種構成，端面部2之未形成壓縮應力層之區域2b成為由形成自主表面部1起連續之一系列壓縮應力層之區域2a保護之形態，於顯示裝置中，由於覆蓋玻璃之未形成壓縮應力之端面部2不露出於外部，因此於端面部2中亦可保持充分之機械強度。

再者，覆蓋玻璃端面部2較理想為藉由如下加工而形成之面：利用雷射劃線、機械劃線或毛刷研磨等之物理加工(不僅包含切割、割段，亦包含倒角)，或使用氫氟酸溶液之化學加工(化學切割)。

亦可為如下狀態：藉由利用化學劑塗佈之表面塗佈、微

細加工、或膜貼附等，而對本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃之主表面部1賦予防指紋性、防眩性或功能。又，於對主表面部賦予含錫之氧化銦(ITO, Indium Tin Oxide)膜之後，可形成觸控感測器，亦可進行符合顯示裝置部之色調之印刷。又，亦可對主表面部1進行部分打孔加工等。關於覆蓋玻璃之形狀或尺寸，不僅可考慮單純之矩形，亦可考慮將拐角部加工為圓形等之形狀等對應於顯示裝置部之設計形狀的各種形狀。

於本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃中，若同時考慮耐損傷性及切割加工性，則玻璃主表面部1及端面之形成壓縮應力層之區域之壓縮應力層2a之深度為6~15  $\mu\text{m}$ ，較佳為8~13  $\mu\text{m}$ ，更佳為9~12  $\mu\text{m}$ 。

於本說明書中，所謂離子交換中所形成之壓縮應力層之深度，係指使用利用光波導效應之表面應力計，藉由光彈性法測定之值。再者，於使用表面應力計之測定中，必需使用對應於離子交換前之玻璃之玻璃組成的折射率及光彈性常數。又，於下述之表面壓縮應力之測定中亦同樣。

本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃之特徵在於，按照JIS R1625(1996)對藉由同心圓彎曲試驗測定之破壞應力進行處理時的形狀參數為7以上且累積破壞概率為1%之強度為450 MPa以上。

同心圓彎曲試驗中之試驗片形狀、負載圓及支撐圓之形狀以及荷重施加速度係按照ISO/DIS(EN) 1288-1及1288-5。然而，使用上述ISO/DIS(EN)規格之破壞應力之計算方

法假定有彎曲試驗中之玻璃之彎曲較小之區域，從而會過高估計破壞應力。因此，本說明書中之自破壞荷重向破壞應力之換算不使用上述計算方法，必需實際測量在玻璃破壞之位置實際產生之拉伸主應力，或依靠使用能解決非線性問題之有限元素法之力學模擬。

繼而，按照 JIS R1625(1996)，對藉由上述同心圓彎曲試驗測定之破壞應力之結果進行維伯統計分析。即，藉由最大似然法(Maximum likelihood estimation)算出 2 參數維伯分佈函數之形狀參數(維伯係數)及尺度參數。進而，使用所獲得之形狀參數及尺度參數，算出累積破壞概率為 1% 之強度。再者，上述統計處理中所使用之資料數較理想為 15 個以上，更理想為 20 個以上，進而理想為 30 個以上。又，於製作維伯繪圖時，按照上述 JIS，並使用中位數等級法。

於本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃中，以上述方式獲得之形狀參數為 7 以上且累積破壞概率為 1% 之強度為 450 MPa 以上，較佳為形狀參數為 8 以上且累積破壞概率為 1% 之強度為 500 MPa 以上。其上限雖較理想為更高，但即便設為 700 MPa、進而 650 MPa，亦可充分獲得較高之強度可靠性。

於本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃中，玻璃主表面部之表面壓縮應力較佳為 450 MPa 以上，更佳為 550 MPa 以上，若考慮對於玻璃之衝擊或對於劃傷等之抵抗性，則進而佳為 650 MPa 以上。表面壓縮應力之值較高為

佳，但其上限可設為850 MPa，進而亦可設為800 MPa，又進而亦可設為750 MPa。

於本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃中，化學強化後之玻璃之維氏硬度較佳為5.0~6.0 GPa，更佳為5.2~6.0 GPa，進而佳為5.2~5.8 GPa。若維氏硬度未達5.0 GPa，則耐損傷性較差，因此無法承受市場上之使用，另一方面，若超過6.0 GPa，則切割性惡化。

於本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃中，離子交換前之玻璃為鈉鈣玻璃，實質上以質量%計包含SiO<sub>2</sub>：65~75%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O：5~20%、CaO：2~15%、MgO：0~10%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：0~5%。

於本說明書中，所謂「Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O：5~20%」，係指玻璃中之Na<sub>2</sub>O及K<sub>2</sub>O之總和之含量為5~20質量%。

SiO<sub>2</sub>為玻璃之主成分，若未達65%，則強度降低，且玻璃之化學耐久性惡化。另一方面，若超過75%，則玻璃熔融液之高溫黏度變高，玻璃成形變得困難。因此，其範圍為65~75%，較佳為68~73%。

Na<sub>2</sub>O於進行化學強化處理上不可或缺，為必需成分。若未達5%，則離子交換不充分，化學強化處理後之強度將不怎麼提高，另一方面，若超過20%，則玻璃之化學耐久性惡化，耐候性變差。因此，其範圍為5~20%，較佳為5~18%，更佳為7~16%。另一方面，K<sub>2</sub>O並非必需成分，係與Na<sub>2</sub>O一併作為玻璃溶解時之熔劑而發揮作用，添加少許則具有作為促進離子交換之輔助成分之作用，但若過量

添加，則會因與  $\text{Na}_2\text{O}$  之混合鹼效應而抑制  $\text{Na}^+$  離子之移動，離子交換變得困難。若超過 5%，則利用離子交換之強度提高變得困難，因此較理想為於 5% 以下之範圍內導入。作為  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  之範圍，為 5~20%，較佳為 7~18%，更佳為 10~17%。

$\text{CaO}$  改善玻璃之化學耐久性。又，由於具有降低玻璃熔融時之熔融玻璃之黏度之作用而使量產性提高，因此較理想為含有 2% 以上。另一方面，若超過 15%，則會抑制  $\text{Na}^+$  離子之移動。因此，其範圍為 2~15%，較佳為 4~13%，更佳為 5~11%。

$\text{MgO}$  雖並非必需成分，但與  $\text{CaO}$  相比，其抑制  $\text{Na}^+$  離子之移動之效果較少，從而較理想為以  $\text{MgO}$  置換  $\text{CaO}$ 。另一方面，與  $\text{CaO}$  相比， $\text{MgO}$  降低玻璃熔融時之熔融玻璃之黏度之作用亦較小，若超過 10%，則玻璃黏性將升高，從而使量產性惡化。因此，其範圍為 0~10%，較佳為 0~8%，更佳為 1~6%。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  雖並非必需成分，但係提高強度、且提高離子交換效率之成分。若於質量%中超過 5%，則玻璃熔融液之高溫黏度升高，且失透傾向增大，因此玻璃成形變得困難。又，由於離子交換效率變得過大、壓縮應力層深度變深，因此化學強化後之切割性惡化。因此，其範圍為 0~5%，較佳為 1~4%，更佳為 1~3% (不包含 3)。

雖然離子交換前之玻璃為鈉鈣玻璃，且實質上包含上述成分，但亦可以含量計至多包含 1% 之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、

CeO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>等其他微量成分。

離子交換前之玻璃之應變點較佳為450~550°C，更佳為480~530°C。若玻璃之應變點未達450°C，則化學強化時之耐熱性不充分，另一方面，若超過550°C，則玻璃熔融溫度變得過高，玻璃板之生產效率惡化，導致成本增加。

離子交換前之玻璃可藉由浮式法、輥平法及下拉法等通常之玻璃成形方法而成形，其中較佳為藉由浮式法而成形。又，亦可使用按照常規使用氫氟酸溶液等對玻璃板素板進行蝕刻處理而成者。

離子交換前之玻璃之形狀並無特別限定，較佳為板狀體。又，於玻璃之形狀為板狀體之情形時，可為平板，亦可為曲面板，包含各種形狀。又，於平板狀中，矩形或圓盤狀等亦屬於本發明之範疇，其中較佳為矩形。

於本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃中，雖然為了行動製品等最終製品之輕量化或電池等之裝置容量之確保而較理想為玻璃之板厚儘可能較薄，但若過薄，則因玻璃彎曲而產生之應力將變大。又，若板厚過厚，則會導致裝置重量之增加或顯示裝置之視認性之降低。因此，該板厚之上限較佳為3 mm，更佳為2 mm，進而佳為1.8 mm，尤佳為1.1 mm。又，板厚之下限較佳為0.05 mm，更佳為0.1 mm，進而佳為0.2 mm，尤佳為0.3 mm。

於本發明之實施形態之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法中，離子交換包括：第1步驟，使玻璃板接觸包含Na離子及K離子、且具有Na離子之莫耳量相對於Na離子之莫耳量

及K離子之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

藉由設為如上述之第1鹽之構成，於第1步驟中使玻璃表面層改質為一併包含Na離子及K離子之狀態。可推測，藉由該第1步驟，玻璃之假想溫度降低，玻璃結構變為緻密之(高密度之)狀態。其次可認為，於第2步驟中，不僅在玻璃最表面產生Na離子與K離子之離子交換，亦於經改質之玻璃表面層中三維地產生K離子之再擴散。可推測，藉由該第2步驟，可產生較大之表面壓縮應力，且可抑制玻璃表面之細微裂紋。

又，藉由第1步驟而改質玻璃表面層之組成之結果亦帶來阻礙第2步驟中所產生之壓縮應力之緩和現象的效果。即，由於進行有第1步驟，因此藉由該第2步驟中之離子交換而產生之表面壓縮應力僅緩和少許而留下。因此，可獲得較大之表面壓縮應力。

於第1步驟及第2步驟中，所謂「使玻璃板接觸鹽」，係指使玻璃板接觸鹽浴或浸漬於鹽浴中。如此，於本說明書中，所謂「接觸」，係設為亦包含「浸漬」之概念。

又，作為鹽之接觸形態，可為如使膏狀之鹽直接接觸之形態、如以水溶液形式進行噴射之形態、如浸漬於加熱至熔點以上之熔鹽中之形態等，其中較理想為浸漬於熔鹽中。

又，作為鹽之種類，可使用硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、

氫氧化物鹽及磷酸鹽中之1種或2種以上之混合物。作為包含Na離子之鹽，較佳為使用硝酸鈉熔鹽，作為包含K離子之鹽，較佳為使用硝酸鉀熔鹽。因此，作為包含Na離子及K離子之鹽，較佳為使用包含硝酸鈉及硝酸鉀之混合熔鹽。

如上所述，第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度較佳為設為5~23  $\mu\text{m}$ 。又，更佳為7~20  $\mu\text{m}$ ，進而佳為10~18  $\mu\text{m}$ 。於第1步驟中，以變為上述之壓縮應力層之深度之方式，根據比率P而調整第1鹽之溫度及與第1鹽接觸之時間。

又，於第2步驟中，以第2步驟後所形成之壓縮應力層之深度變為6~15  $\mu\text{m}$ 之方式，根據比率Q而調整第2鹽之溫度及與第2鹽接觸之時間。

此處，若第1鹽之比率P過大，則存在容易於玻璃板之表面產生白濁之傾向，阻礙玻璃強度之可靠性提高。另一方面，若第1鹽之比率P過小，則存在於第1步驟中玻璃板之表面層之組成之改質過於充分地進行之傾向，玻璃中之Na離子之大部分與K離子進行離子交換。因此，於第2步驟中不進行離子交換，無法獲得所需之表面壓縮應力及破壞概率為1%之強度。又，若比率P過小，則存在於第1步驟後壓縮應力層變深之傾向，對玻璃之切割性產生影響。因此，比率P較佳為20~40 mol%，更佳為25~35 mol%。

又，若第2鹽之比率Q大於2 mol%，則於第2步驟中，無法使充分量之K離子導入至玻璃表面層中，又，存在K離

子之再擴散之驅動力亦變弱之傾向，從而無法獲得所需之表面壓縮應力及破壞概率為1%之強度。因此，比率Q較佳為0~2 mol%，更佳為0~1 mol%。如此，第2鹽亦可實質上不含Na離子，而僅含有K離子作為陽離子。

再者，雖然限定於Na離子及K離子而對第1鹽及第2鹽之構成進行了說明，但只要不損及本發明之目的，則並不妨礙存在不與鹽產生反應之穩定之金屬氧化物、雜質或其他鹽類。例如，只要比率Q滿足0~2 mol%，則亦可於第1鹽或第2鹽中含有Ag離子或Cu離子。

又，若第1步驟中之處理溫度(第1鹽之溫度)過高，則玻璃表面產生白濁之可能性升高，不僅無法提高玻璃強度之可靠性，壓縮應力層亦會變深，因此會對玻璃切割性產生影響。又，存在第1步驟中所產生之壓縮應力之緩和亦進行之傾向。另一方面，若第1鹽之溫度過低，則無法促進第1步驟中之離子交換，從而無法獲得所需之壓縮應力層深度。又，難以產生玻璃結構之熱再配置，難以獲得假想溫度之改質效果，從而無法獲得緻密之結構配置。因此，第1鹽之溫度較佳為離子交換前之玻璃板之應變點之0.8倍~1.05倍，更佳為0.83倍~1.0倍，進而佳為0.87倍~1.0倍。

其中，就利用離子交換前後之離子半徑差而產生壓縮應力的化學強化之原理而言，第1鹽之溫度不得超過離子交換前之玻璃板之徐冷點。

又，若第2步驟中之處理溫度(第2鹽之溫度)過高，則於第2步驟中，不僅會導致第1步驟中所產生之壓縮應力之緩

和，壓縮應力層亦會變深，因此會對玻璃切割性產生影響。另一方面，若第2鹽之溫度過低，則不僅無法促進第2步驟中之離子交換，而無法於第2步驟中產生較高之表面壓縮應力，亦難以產生K離子之再擴散，因此無法獲得所需之壓縮應力層深度及破壞概率為1%之強度。因此，第2鹽之溫度較佳為第1鹽之溫度以下，更佳為較第1鹽之溫度為低溫。又，第2鹽之溫度較佳為390°C以上，更佳為400°C以上，進而佳為420°C以上。

又，於第1步驟中使玻璃板接觸第1鹽之時間、及於第2步驟中使玻璃板接觸第2鹽之時間之合計較佳為1~12小時，更佳為2~6小時。

具體而言，若使玻璃板接觸第1鹽之時間過長，則第1步驟中所產生之壓縮應力容易緩和。進而，存在壓縮應力層之深度變深之傾向。該情況會影響玻璃之切割性。另一方面，若使玻璃板接觸第1鹽之時間過短，則無法於第1步驟中充分獲得玻璃表面層之改質效果，變為容易於第2步驟中產生應力緩和之傾向。

因此，於第1步驟中使玻璃板接觸第1鹽之時間較佳為0.5~8小時，更佳為1~6小時，進而佳為1~4小時。

於第2步驟中，較理想為儘可能阻礙因離子交換處理而產生之應力之緩和，但使玻璃板接觸鹽之時間越長便越進行應力緩和。又，存在第2步驟後之壓縮應力層之深度變深之傾向，從而影響玻璃之切割性。另一方面，即便使玻璃板接觸第2鹽之時間過短，鹼金屬離子A與鹼金屬離子B

之離子交換亦不充分進行，從而難以產生所需之壓縮應力。

因此，於第2步驟中使玻璃板接觸第2鹽之時間較佳為0.5~8小時，更佳為0.5~6小時，進而佳為0.5~3小時。

#### 實施例

以下，表示更具體地揭示本發明之實施形態之實施例。再者，本發明並不僅限定於該等實施例。

#### (實施例1)

#### (1)化學強化玻璃之製作以及表面壓縮應力及壓縮應力層深度之評價

作為離子交換(化學強化)前之玻璃板，準備藉由浮式法製造之厚度0.7 mm、短邊400 mm及長邊500 mm的鈉鈣玻璃(以質量%計， $\text{SiO}_2$ ：71.6%、 $\text{Na}_2\text{O}$ ：12.5%、 $\text{K}_2\text{O}$ ：1.3%、 $\text{CaO}$ ：8.5%、 $\text{MgO}$ ：3.6%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：2.1%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ：0.10%、 $\text{SO}_3$ ：0.3%，且該板玻璃之應變點為 $503^\circ\text{C}$ )(以下，稱為玻璃素板)。

繼而，作為第1步驟，將所準備之玻璃素板於保持為 $475^\circ\text{C}$ 之包含硝酸鉀65.3 mol%及硝酸鈉34.7 mol%之混合熔鹽(第1鹽，比率P：34.7 mol%)浴中浸漬120分鐘。其後，將玻璃素板自浴槽中取出並緩冷卻後，清洗玻璃素板之表面並乾燥。

繼而，作為第2步驟，將乾燥後之玻璃素板於保持為 $435^\circ\text{C}$ 之實質上包含硝酸鉀99.9 mol%及硝酸鈉0.1 mol%之混合熔鹽(第2鹽，比率Q：0.1 mol%)浴中浸漬60分鐘。其

後，將玻璃素板自浴槽中取出並緩冷卻後，清洗玻璃素板之表面並乾燥。

針對所獲得之已化學強化之玻璃素板，使用表面應力計(東芝硝子製造(現折原製作所製造)，FSM-60V)，分別測定表面壓縮應力、及形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度(壓縮應力層深度)。再者，於利用表面應力計之測定中，上述鈉鈣玻璃之玻璃組成之折射率使用1.52，該光彈性常數使用26.8((nm/cm)/MPa)。其結果，表面壓縮應力為675 MPa，壓縮應力層之深度為12  $\mu\text{m}$ 。再者，第1步驟後之壓縮應力層之深度為14  $\mu\text{m}$ 。

## (2)化學強化玻璃之切割

繼而，使用具有超硬輪割片之機械刻劃器，以變為如具有圖1及圖2所示之形狀之1邊66 mm之大量正方形狀之方式，對化學強化後之玻璃素板進行切割加工。

## (3)強度可靠性之評價

### (3-1)利用同心圓彎曲法之破壞應力之測定

對所獲得之已切割之化學強化玻璃進行破壞應力之測定。

同心圓彎曲試驗中之試驗片形狀、負載圓及支撐圓之形狀及應力速度係按照ISO/DIS(EN) 1288-1(Glazing in buliding-Determination of the bending strength of glass-Part1: Fundamentals of testing glass)及1288-5(Part5: Coaxial double ring test on flat specimens with small or medium test surface areas)。即，設為滿足如下條件者：試

驗片形狀為一邊66 mm之正方形，負載圓半徑為6 mm，支撐圓半徑為30 mm，以及應力速度為1.6~2.4 MPa/sec。再者，由於應力速度係根據同心圓彎曲試驗中之玻璃之彎曲而變化，因此以玻璃破壞時之應力速度處於上述範圍內之方式調整十字頭速度。

使用上述ISO/DIS(EN)規格之破壞應力之計算方法係假定有彎曲試驗中之玻璃之彎曲較小之區域，於具有如本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之高強度之情形時，由於彎曲量變大，因此存在過高估計破壞應力之傾向。因此，於本實施例中，使用3軸應變計實施玫瑰花式分析，測定覆蓋玻璃破壞之位置之主應力，藉此求出產生施加於覆蓋玻璃之荷重值(負載荷重值)的換算為主應力(產生應力)之校正曲線。於本試驗中，由於試驗片之大部分於負載圓正下方之位置上被破壞，因此求出負載圓正下方之位置之上述校正曲線，並將於該位置上破壞之試驗視作「有效」而計數。於圖3中表示實施例1中之負載圓正下方之位置之校正曲線。

藉由以上步驟，使用同心圓彎曲法測定切割後之化學強化玻璃之破壞應力(表面強度)。再者，有效測定試樣數為56。

### (3-2)形狀參數及破壞概率1%時強度之評價

針對以上述方式獲得之強度試驗結果，按照JIS R1625(1996)(精密陶瓷之強度資料之維伯統計分析法)，實施利用最大似然法之統計分析。其結果，形狀參數 $m$ (維伯係

數)為7.43，以及尺度參數 $\sigma_0$ 為919 MPa。再者，按照上述JIS，形狀參數及尺度參數係以3位有效數字加以表示。若使用該等值算出累積破壞概率為1%時之破壞應力、即累積破壞概率為1%之強度，則為495 MPa。於圖4中表示表現累積破壞概率(%)與破壞應力(MPa)之關係之維伯繪圖(於圖4中，亦合併圖示有比較例2~4及參考例1之維伯繪圖)。再者，強度試驗結果之評級係使用中位數等級法。  
(實施例2)

變更玻璃素板之板厚，並將第1鹽之溫度設為470°C，除此以外，與實施例1同樣地製作已切割之化學強化玻璃並進行評價。與實施例1同樣地測定第1步驟後之壓縮應力層深度、表面壓縮應力、及壓縮應力層深度，結果分別為12  $\mu\text{m}$ 、683 MPa及10  $\mu\text{m}$ 。以與實施例1相同之方式求出形狀參數及累積破壞概率為1%之強度，結果分別為8.07及512 MPa。

(實施例3)

變更玻璃素板之板厚，除此以外，與實施例2同樣地製作已切割之化學強化玻璃並進行評價。與實施例1同樣地測定第1步驟後之壓縮應力層深度、表面壓縮應力及壓縮應力層深度，結果分別為12  $\mu\text{m}$ 、677 MPa及11  $\mu\text{m}$ 。以與實施例1相同之方式求出形狀參數及累積破壞概率為1%之強度，結果分別為11.5及578 MPa。

(實施例4)

使用利用氫氟酸溶液對最表面進行有數10  $\mu\text{m}$ 程度之蝕

刻處理者作為離子交換(化學強化)前之玻璃素板，除此以外，與實施例2同樣地製作已切割之化學強化玻璃並進行評價。與實施例1同樣地測定第1步驟後之壓縮應力層深度、表面壓縮應力及壓縮應力層深度，結果分別為12  $\mu\text{m}$ 、665 MPa及10  $\mu\text{m}$ 。以與實施例1相同之方式求出形狀參數及累積破壞概率為1%之強度，結果分別為9.21及538 MPa。

(實施例5)

變更玻璃素板之板厚，除此以外，準備與實施例2同樣之玻璃素板。繼而，作為第1步驟，將所準備之玻璃素板於保持為485°C之包含硝酸鉀80.0 mol%及硝酸鈉20.0 mol%之混合熔鹽(第1鹽，比率P：20.0 mol%)浴中浸漬120分鐘。其他與實施例1相同。繼而，作為第2步驟，於保持為450°C之實質上僅由硝酸鉀100.0%構成之(第2鹽，比率Q：0.0 mol%)浴中浸漬60分鐘。其他與實施例1相同。

以與實施例1相同之方式製作的實施例5中之已切割之化學強化玻璃之表面壓縮應力及壓縮應力層深度分別為680 MPa及13  $\mu\text{m}$ 。再者，第1步驟後之壓縮應力層深度為15  $\mu\text{m}$ 。以與實施例1相同之方式求出形狀參數及累積破壞概率為1%之強度，結果分別為12.1及575 MPa。

將以上所述的實施例1~5之顯示裝置用覆蓋玻璃之表面壓縮應力、壓縮應力層深度、第1步驟後之壓縮應力深度、形狀參數、尺度參數、及累積破壞概率為1%之強度整理於表1中。

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	參考例1
組成	鹼石灰	鹼石灰	鹼石灰	鹼石灰	鹼石灰	鹼石灰	鹼石灰	鹼石灰	鹼石灰	矽酸鋁
板厚(mm)	0.7	0.5	1.1	0.7	1.1	0.7	0.7	0.7	0.5	0.7
表面壓縮應力(MPa)	675	683	677	665	680		470	619	525	650
壓縮應力層深度(μm)	12	10	11	10	13		12	12	17	42
第1步驟後之壓縮應力層深度(μm)	14	12	12	12	15					
有效試樣數	56	30	30	32	18	29	30	30	30	30
形狀參數	7.43	8.07	11.5	9.21	12.1	2.42	3.55	3.92	5.47	7.37
尺度參數(MPa)	919	905	864	886	840	323	731	896	690	948
累計破壞概率為1%之強度(MPa)	495	512	578	538	575	48	200	278	298	508

如根據表1而明確般，實施例1~5之已切割之化學強化玻璃滿足形狀參數7以上且累積破壞概率為1%之強度為450 MPa以上，明確其具有優異之表面強度之可靠性。認為其原因在於，藉由經過具有第1及第2步驟之離子交換，玻璃表面層中之化學強化之均質性提高，且具有較大之表面壓縮應力。

利用實施例1~5評價之已切割之化學強化玻璃同時具有切割加工性及強度可靠性，認為其適於藉由化學強化後之母玻璃之切割而獲得之具有圖1及圖2之形狀之覆蓋玻璃。  
(比較例1)

準備與實施例1同樣之玻璃素板。不實施化學強化，以與實施例1相同之方式自所準備之玻璃素板製作已切割素板。與實施例1同樣地實施同心圓彎曲試驗並評價強度特性。其結果，形狀參數及累積破壞概率為1%之強度分別為2.42及48 MPa。由於強度可靠性不足，因此不適於作為顯示裝置用覆蓋玻璃。

(比較例2)

準備與實施例1同樣之玻璃素板。將玻璃素板於溫度保持為475°C之含有硝酸鉀約97 mol%之熔鹽中浸漬70分鐘，製作經化學強化之玻璃素板。再者，於本比較例2中，不進行實施例1~5中所記載之具有第1及第2步驟之離子交換，而使用廣為人知的「使玻璃素板浸漬於實質上包含硝酸鉀熔鹽之熔鹽(通常含有其他雜質)中」化學強化法。測定表面壓縮應力及壓縮應力層深度，結果分別為470 MPa

及 12  $\mu\text{m}$ 。

與實施例1同樣地自經化學強化之玻璃素板製作已切割之化學強化玻璃。又，實施利用同心圓彎曲之強度評價，結果形狀參數及累積破壞概率為1%之強度分別為3.55及200 MPa。

(比較例3)

準備與實施例1同樣之玻璃素板。將玻璃素板於溫度保持為465°C之含有硝酸鉀約99.5 mol%之熔鹽中浸漬90分鐘，製作經化學強化之玻璃素板。與實施例1同樣地測定表面壓縮應力及壓縮應力層深度，結果分別為619 MPa及12  $\mu\text{m}$ 。

又，與實施例1同樣地對經化學強化之玻璃素板進行切割加工，並實施利用同心圓彎曲之強度評價，結果形狀參數及累積破壞概率為1%之強度分別為3.92及278 MPa。

(比較例4)

變更玻璃素板之板厚，除此以外，準備與實施例1同樣之玻璃素板。繼而，作為第1步驟，將所準備之玻璃素板於保持為505°C之包含硝酸鉀34.7 mol%及硝酸鈉65.3 mol%之混合熔鹽(第1鹽，比率P：34.7 mol%)浴中浸漬120分鐘。其他與實施例1相同。繼而，作為第2步驟，於保持為495°C之實質上包含硝酸鉀99.9 mol%及硝酸鈉0.1 mol%之(第2鹽，比率Q：0.1 mol%)浴中浸漬60分鐘。其他與實施例1相同。測定所獲得之已化學強化之玻璃素板之表面壓縮應力及壓縮應力層深度，結果分別為525 MPa及17

$\mu\text{m}$ 。與實施例1相比，由於第1及第2步驟中之鹽之溫度較高，因此存在所產生之壓縮應力進行緩和，且壓縮應力層較深的傾向。

與實施例1同樣地切割已化學強化之玻璃素板，結果雖然可實現切割本身，但與實施例1相比，良率少許降低。推測其原因在於，由於壓縮應力層比實施例1深，因此用以切割玻璃之劃線之導入被壓縮應力層阻礙。

以與實施例1相同之方式求出形狀參數及累積破壞概率為1%之強度，結果分別為5.47及298 MPa。

將以上所述的比較例1~4之顯示裝置用覆蓋玻璃之表面壓縮應力、壓縮應力層深度、形狀參數、尺度參數、及累積破壞概率為1%之強度記載於表1中。又，將比較例2~4之維伯繪圖示於圖4中。

比較例2與實施例1~5相比，由於僅經過利用僅1階段之處理之化學強化，因此玻璃表面層之離子交換之均質性較差，且由於表面壓縮應力本身亦較小，因此認為不具有優異之強度可靠性。

又，比較例3與比較例2相比，雖然表面壓縮應力變大，且可承受實施例1~5之表面壓縮應力，但由於僅經過利用僅1階段之處理之化學強化，因此表面層之離子交換均質性仍然較差，無法達成優異之強度可靠性。

又，比較例4雖然經過了第1及第2步驟，但與實施例1~5相比存在壓縮應力層較深之傾向，伴隨於此，表面壓縮應力亦進行緩和，因此無法達成優異之強度可靠性。又，化

學強化玻璃之切割性與實施例1~5相比亦較差。

(參考例1)

將通常認為最適於化學強化之鋁矽玻璃素板於實質上僅由硝酸鉀100%構成的溫度保持為470°C之熔鹽中浸漬75分鐘，結果獲得表面壓縮應力652 MPa及壓縮應力層深度33  $\mu\text{m}$ 之化學強化玻璃板。再者，於測定時，使用作為鋁矽玻璃之物性值而賦予之折射率1.51、光彈性常數29.4 ((nm/cm)/MPa)。

與實施例1同樣地切割上述化學強化玻璃，結果未導入用以劃線之裂縫，且即便導入了裂縫，玻璃亦會沿該裂縫向並非意圖欲割開玻璃之方向破裂，無法對已化學強化之玻璃素板進行切割加工。又，由於無法進行切割加工，因此作為具有圖1及圖2之形狀之已切割加工之化學強化玻璃之強度測定亦無法實施。

因此，並非如實施例1中所記載之步驟般對經化學強化之較大之玻璃板進行切割加工，而是先切割化學強化前之玻璃素板，其後實施離子交換。即，對於上述化學強化用鋁矽玻璃(但現在尚未進行離子交換)，於進行離子交換前與實施例1同樣地以變為1邊66 mm之正方形之方式進行切割加工，繼而於保持為480°C之實質上包含硝酸鉀100 mol%之熔鹽浴中浸漬90分鐘而進行化學強化。測定所獲得之已化學強化之玻璃素板之表面壓縮應力及壓縮應力層深度，結果分別為650 MPa、42  $\mu\text{m}$ 。藉由以上步驟，製作參考例1中之已切割之化學強化玻璃。再者，該已切割之

化學強化玻璃之端面部不同於實施例1~5，於端面部之所有區域中均具有壓縮應力層。

於如此將化學強化用鋁矽玻璃作為起始物之情形時，雖然認為具有較大之壓縮應力及較深之壓縮應力層，且具有適於覆蓋玻璃之強度可靠性，但另一方面，由於離子交換效率過佳，因此不適於離子交換後之切割加工，從而不適於自尺寸較大之化學強化玻璃板效率佳地大量生產尺寸更小之覆蓋玻璃的步驟。

繼而，與實施例1同樣地實施同心圓彎曲試驗，並評價強度特性。其結果，參考例1中之已切割之化學強化玻璃之形狀參數及累積破壞概率為1%之強度分別為7.37及508 MPa。

根據實施例1~5與參考例1之比較(參照表1及圖4)可明確，本發明之化學強化玻璃(顯示裝置用覆蓋玻璃)雖然為如先前所述般並非最適宜化學強化之通用之鈉鈣玻璃組成，但具有與參考例1同等之優異之強度可靠性，且亦具有優異之切割加工性。

### 【圖式簡單說明】

圖1係本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之立體圖。

圖2係表示本發明之顯示裝置用覆蓋玻璃之端面部的該覆蓋玻璃之剖面圖。

圖3係實施例1中之負載荷重值與產生應力之校正曲線之曲線圖。

圖4係表示破壞應力與累積破壞概率之關係之維伯繪

圖。

**【主要元件符號說明】**

- 1            玻璃主表面部
- 2            玻璃端面部
- 2a          形成壓縮應力層之區域
- 2b          未形成壓縮應力層之區域

## 七、申請專利範圍：

1. 一種顯示裝置用覆蓋玻璃，其特徵在於包含藉由於玻璃板之表面層將Na離子置換為K離子之離子交換而製造之化學強化玻璃，且

具有形成壓縮應力層之玻璃主表面部以及包含形成壓縮應力層之區域及未形成壓縮應力層之區域之玻璃端面部，

上述壓縮應力層之深度為6~15  $\mu\text{m}$ ，

按照JIS R1625(1996)對利用同心圓彎曲試驗測定之破壞應力進行處理時的形狀參數為7以上且累積破壞概率為1%之強度為450 MPa以上，

離子交換前之玻璃板為鈉鈣玻璃，實質上以質量%計包含  $\text{SiO}_2$ ：65~75%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ：5~20%、 $\text{CaO}$ ：2~15%、 $\text{MgO}$ ：0~10%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0~5%。

2. 如請求項1之顯示裝置用覆蓋玻璃，其中玻璃主表面部之表面壓縮應力值為450 MPa以上。
3. 如請求項1或2之顯示裝置用覆蓋玻璃，其中上述離子交換包括：第1步驟，使玻璃板接觸包含Na離子及K離子、且具有Na離子之莫耳量相對於Na離子之莫耳量及K離子之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及

第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

4. 一種顯示裝置用覆蓋玻璃用之玻璃板，其特徵在於包含藉由於玻璃板之表面層將Na離子置換為K離子之離子交

換而製造之化學強化玻璃，且

壓縮應力層之深度為6~15  $\mu\text{m}$ ，

按照JIS R1625(1996)對利用同心圓彎曲試驗測定之破壞應力進行處理時的形狀參數為7以上且累積破壞概率為1%之強度為450 MPa以上，

離子交換前之玻璃板為鈉鈣玻璃，實質上以質量%計包含  $\text{SiO}_2$  : 65~75%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  : 5~20%、 $\text{CaO}$  : 2~15%、 $\text{MgO}$  : 0~10%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0~5%。

5. 一種顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法，其特徵在於，其係如請求項1或2之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法，且具有將玻璃板之表面層之Na離子離子交換為K離子之步驟及切割玻璃板之步驟，且

上述離子交換包括：第1步驟，使玻璃板接觸包含Na離子及K離子、且具有Na離子之莫耳量相對於Na離子之莫耳量及K離子之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及

第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

6. 如請求項5之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法，其中於上述第1步驟後形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度為5~23  $\mu\text{m}$ 。
7. 如請求項5或6之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法，其中上述比率P為20~40 mol%。
8. 如請求項5至7中任一項之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方

法，其中上述比率Q為0~2 mol%。

9. 如請求項5至8中任一項之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法，其中上述第1鹽之溫度為離子交換前之玻璃板之應變點之0.8倍~1.05倍。
10. 如請求項5至9中任一項之顯示裝置用覆蓋玻璃之製造方法，其中上述第2鹽之溫度較上述第1鹽之溫度為低溫。

八、圖式：

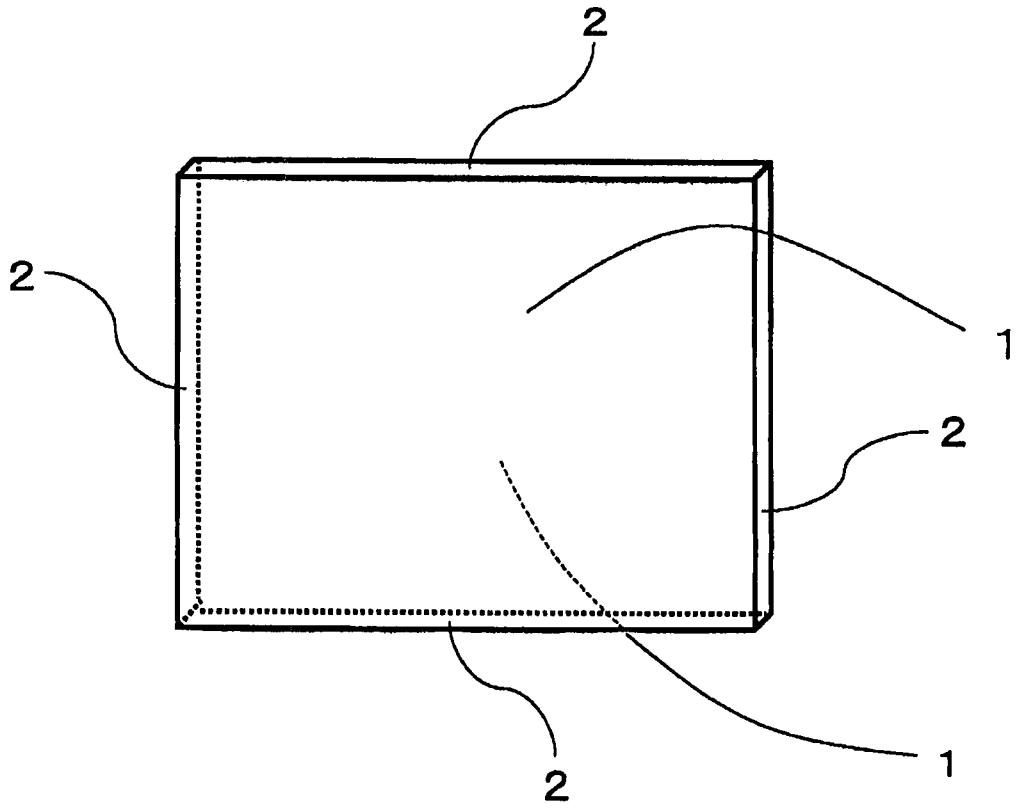


圖1

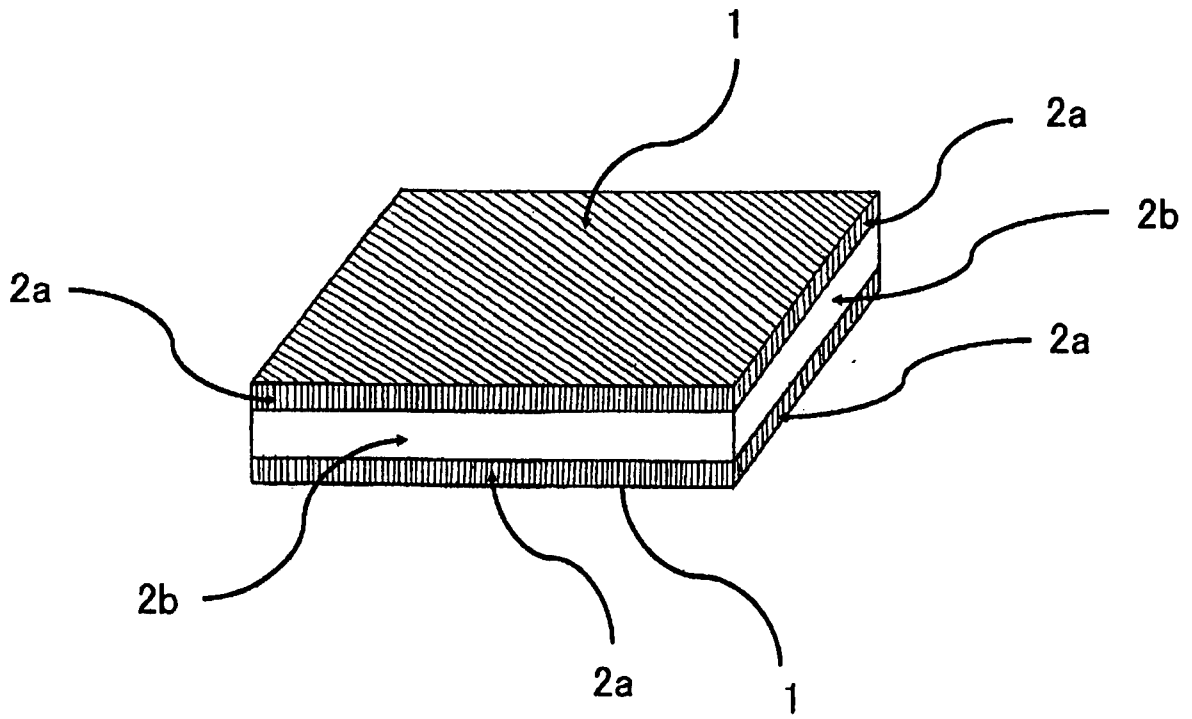


圖2

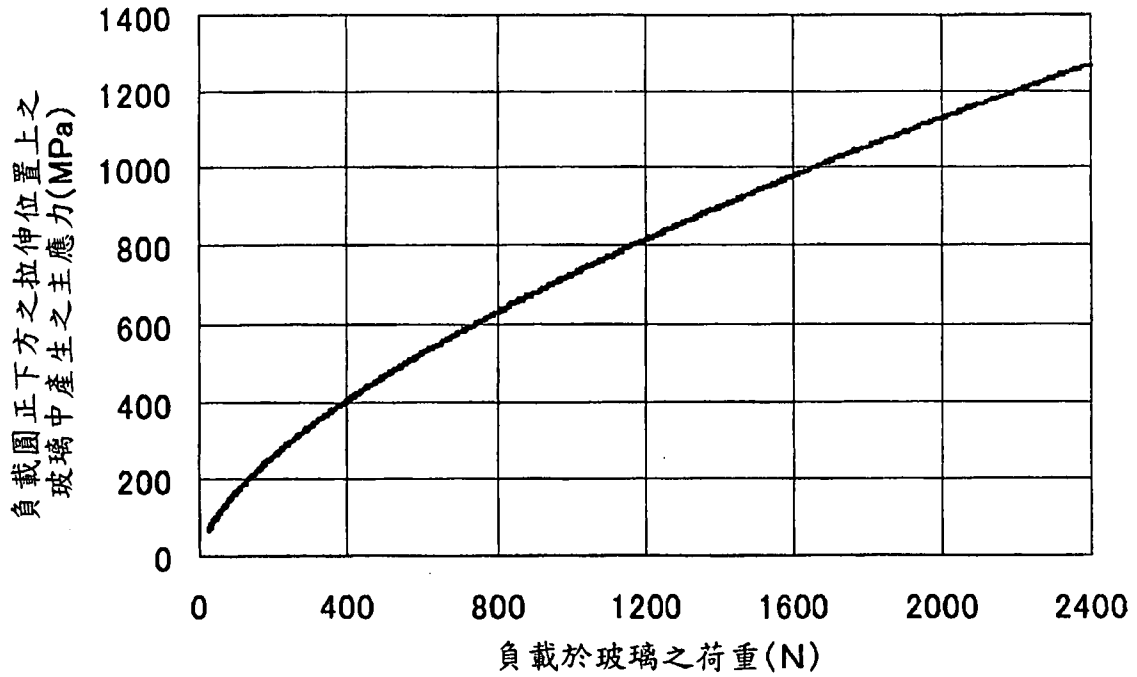


圖3

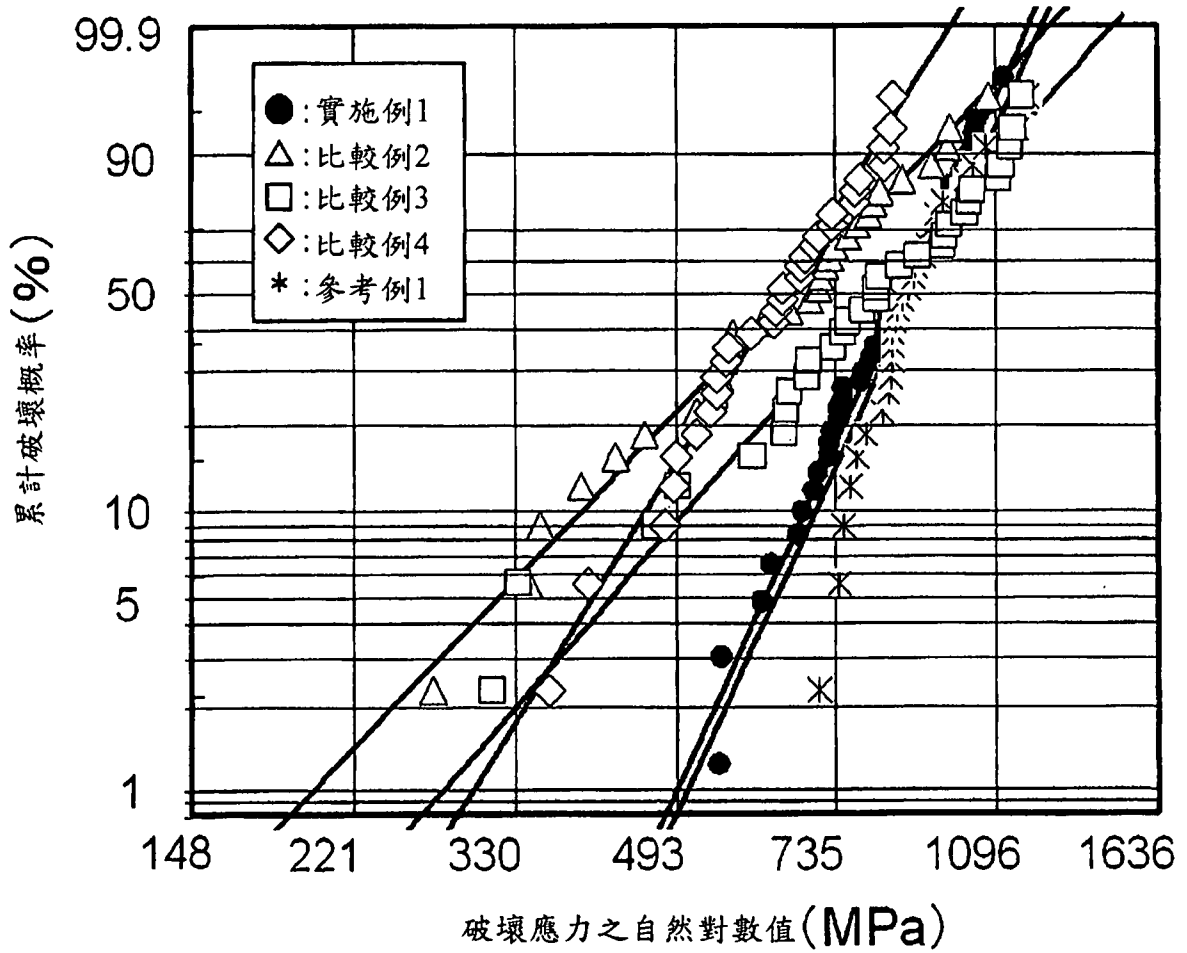


圖4